

29.10.2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 23 DEC 2004

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2004年 3月17日

出 願 番 号
Application Number: 特願2004-076924
[ST. 10/C]: [JP2004-076924]

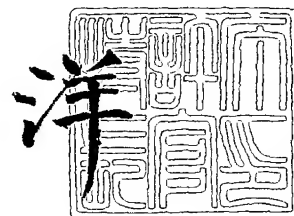
出 願 人
Applicant(s): 富士写真フイルム株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年12月13日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



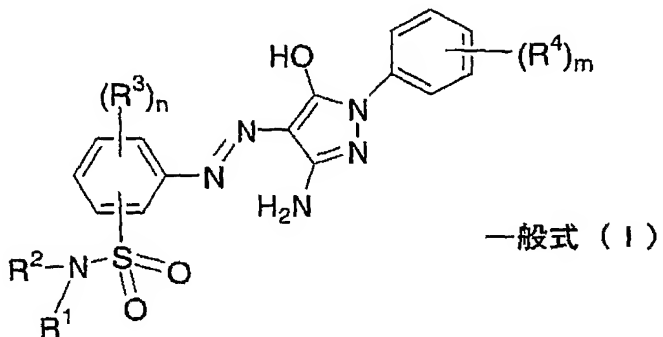
【書類名】 特許願
【整理番号】 FSP-06131
【提出日】 平成16年 3月17日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C09B 29/036
【発明者】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会
【住所又は居所】 社内
【氏名】 荒木 勝己
【特許出願人】
【識別番号】 000005201
【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社
【代理人】
【識別番号】 100079049
【弁理士】
【氏名又は名称】 中島 淳
【電話番号】 03-3357-5171
【選任した代理人】
【識別番号】 100084995
【弁理士】
【氏名又は名称】 加藤 和詳
【電話番号】 03-3357-5171
【選任した代理人】
【識別番号】 100085279
【弁理士】
【氏名又は名称】 西元 勝一
【電話番号】 03-3357-5171
【選任した代理人】
【識別番号】 100099025
【弁理士】
【氏名又は名称】 福田 浩志
【電話番号】 03-3357-5171
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 006839
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9800120

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

下記一般式 (I) で表されるアゾ化合物。

【化 1】



〔式中、 R^1 及び R^2 は、各々独立に、水素原子、炭素数 1～21 のアルキル基、炭素数 2～21 のアルケニル基、炭素数 6～21 のアリール基、炭素数 7～21 のアラルキル基を表し、 R^1 及び R^2 はこれらと結合している窒素原子と共に複素環を形成していてもよい。 R^3 は、ハロゲン原子、トリハロメチル基、炭素数 1～21 のアルコキシ基、ニトロ基、アミノ基を表す。 R^4 は、ハロゲン原子、 $-SO_3M$ 基を表し、 M は金属原子のカチオン、含窒素化合物からなるカチオンを表す。 m は 0～5 の整数を表し、 n は 0～4 の整数を表す。〕

【書類名】明細書

【発明の名称】アゾ化合物

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規なアゾ色素化合物に関する。

【背景技術】

【0002】

色素の分野では、耐光性及び耐熱性の両方において高い堅牢性を有する化合物の開発が従来から望まれており、鋭意検討がなされてきた。特に、溶剤あるいは水に可溶性の染料の分野においては、耐光性及び耐熱性の両方が良好な化合物の開発が従来から望まれていた。

【0003】

耐光性及び耐熱性の両方が良好な染料については、フタロシアニン系化合物、アゾ系染料のCr錯体等が知られている。しかし、フタロシアニン系化合物は、400～500nmの可視吸収に不適なため、YellowやMagenta用染料としては有用でなく、さらにフタロシアニン系化合物はその分子会合性によって高い耐光性を示すものであるため、水又は溶剤中での溶解状態では染料が析出する等の保存安定性の問題を有している。

【0004】

また、アゾ系染料のCr錯体は、Cr原子を含有しているため、人体、生物及び環境に対して有害であることが従来から指摘され、この改良が強く望まれていた。一方、アゾ系染料は高い色価を有し、多様な吸収波長を示し得る有用な染料であるが、非金属錯体型では高い耐光性、耐熱性を同時に満足するものはこれまで見出されていなかった。

【0005】

その中で、比較的耐光性のよいアゾ系染料としては、カップリング成分としてγ酸を有する化合物（例えばAcid Red 57等）や、ピラズロンを有する化合物（Acid Yellow 29等）が以前から知られているが、耐熱性をも同時に満足し得る化合物は今まで知られていなかった（例えば、特許文献1～4参照）。

【0006】

また更に、使用条件によっては、これら染料の耐熱性や耐光性の低下が顕著となるという問題もあった。例えば、染着する繊維の種類や、他の色素化合物、光重合開始剤、重合性化合物、酸化剤／還元剤等と共存する場合、オゾンが発生する環境下にある場合、一重項酸素が発生する環境下にある場合などでは、耐熱性及び耐光性の一方あるいはその両方が低下してしまう問題があった。

さらに、高い耐光性あるいは耐熱性を示す染料は水や溶剤に対する溶解性が低下する場

合が多く、産業利用上問題を生じることが多かった。

【特許文献1】ポーランド国特許発明第101484号明細書

【特許文献2】西独国特許第2714204号明細書

【特許文献3】仏国特許発明第2303839号明細書

【特許文献4】特開昭58-152240号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、上記の諸問題に鑑みなされたものであり、耐熱性及び耐光性に優れ、かつ水や有機溶剤への溶解性に優れたアゾ化合物を提供することを目的とし、該目的を達成することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

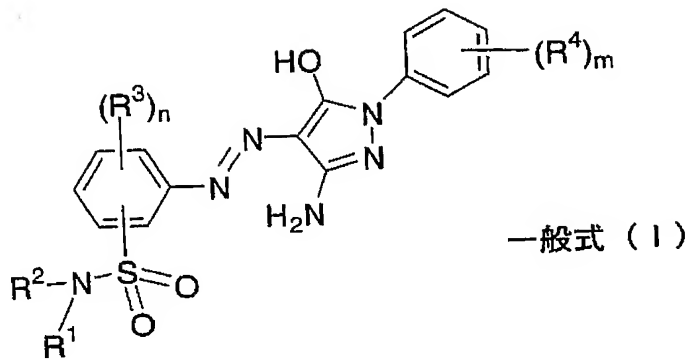
【0008】

前記課題を解決するための具体的手段は以下の通りである。

<1> 下記一般式(I)で表されるアゾ化合物である。

【0009】

【化1】



【0010】

前記一般式 (I) において、 R^1 及び R^2 は、各々独立に、水素原子、炭素数 1～21 のアルキル基、炭素数 2～21 のアルケニル基、炭素数 6～21 のアリール基、炭素数 7～21 のアラルキル基を表し、 R^1 及び R^2 はこれらと結合している窒素原子と共に複素環を形成していてもよい。 R^3 は、ハロゲン原子、トリハロメチル基、炭素数 1～21 のアルキル基、コキシ基、ニトロ基、アミノ基を表す。 R^4 は、ハロゲン原子、 $-SO_3M$ 基を表し、 M は金属原子のカチオン、含窒素化合物からなるカチオンを表す。 m は 0～5 の整数を表し、 n は 0～4 の整数を表す。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、耐熱性及び耐光性に優れ、かつ水や有機溶剤への溶解性に優れたアゾ化合物を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

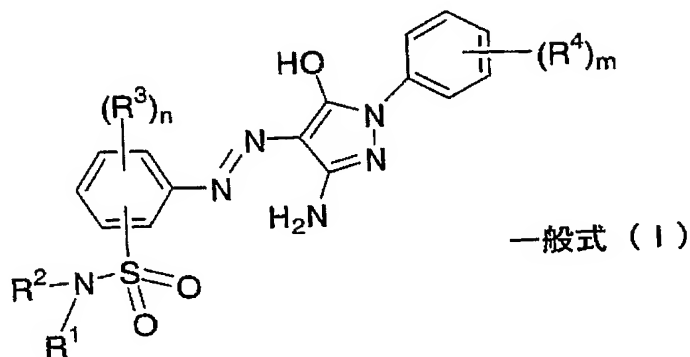
【0012】

以下、本発明のアゾ化合物について詳述する。

本発明のアゾ化合物は、下記一般式 (I) で表される色素化合物であり、従来のアゾ化合物にはない、高い耐光性と高い耐熱性を同時に満足し、かつ必要な場合には水又は有機溶剤に自由に溶解することが可能な新規な色素化合物である。

【0013】

【化2】



【0014】

前記一般式 (I) 中、 R^1 及び R^2 は、各々独立に、水素原子、炭素数 1～21 のアルキル基、炭素数 2～21 のアルケニル基、炭素数 6～21 のアリール基、炭素数 7～21 のアラルキル基を表す。

【0015】

前記 R^1 又は R^2 で表される炭素数 1～21 のアルキル基は、無置換でもよいし置換基を有していてもよく、炭素数 1～15 のアルキル基が好ましく、炭素数 1～10 のアルキル

基がより好ましい。

前記 R^1 又は R^2 で表される炭素数 1~21 のアルキル基としては、直鎖、分岐、又は環状のアルキル基のいずれでもよく、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-アミル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、*n*-ウンデシル基、*n*-ドデシル基、*n*-トリデシル基、*n*-テトラデシル基、*n*-ペンタデシル基、*n*-ヘキサデシル基、*n*-ヘプタデシル基、*n*-オクタデシル基、*n*-ノナデシル基、*n*-エイコサニル基、*i*-プロピル基、*sec*-ブチル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基、1-メチルブチル基、1-エチルプロピル基、2-メチルブチル基、*i*-アミル基、ネオペンチル基、1, 2-ジメチルプロピル基、1, 1-ジメチルプロピル基、*t*-アミル基、1, 3-ジメチルブチル基、3, 3-ジメチルブチル基、

【0016】

2-エチルブチル基、2-エチル-2-メチルプロピル基、直鎖又は分岐のヘプチル基、1-メチルヘプチル基、2-エチルヘキシル基、1, 5-ジメチルヘキシル基、*t*-オクチル基、分岐したノニル基、分岐したデシル基、分岐したウンデシル基、分岐したドデシル基、分岐したトリデシル基、分岐したテトラデシル基、分岐したペンタデシル基、分岐したヘキサデシル基、分岐したヘプタデシル基、分岐したオクタデシル基、直鎖又は分岐のノナデシル基、直鎖又は分岐のエイコサニル基、シクロプロピル基、シクロプロピルメチル基、シクロブチル基、シクロブチルメチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロヘキシルプロピル基、シクロドデシル基、ノルボルニル基、ボルニル基、シス-ミルタニル基、イソピノカンフェニル基、ノルアダマンチル基、アダマンチル基、アダマンチルメチル基、1-(1-アダマンチル)エチル基、3, 5-ジメチルアダマンチル基、キヌクリジニル基、シクロペンチルエチル基、ビスクロオクチル基、等が好適に挙げられる。

【0017】

上記の中でも、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-アミル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、*n*-ウンデシル基、*n*-ドデシル基、*n*-トリデシル基、*n*-テトラデシル基、*i*-プロピル基、*sec*-ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、1-メチルブチル基、1-エチルプロピル基、2-メチルブチル基、*i*-アミル基、ネオペンチル基、1, 2-ジメチルプロピル基、1, 1-ジメチルプロピル基、*t*-アミル基、1, 3-ジメチルブチル基、3, 3-ジメチルブチル基、2-エチルブチル基、2-エチル-2-メチルプロピル基、直鎖又は分岐のヘプチル基、1-メチルヘプチル基、2-エチルヘキシル基、1, 5-ジメチルヘキシル基、*t*-オクチル基、分岐したノニル基、分岐したデシル基、分岐したウンデシル基、分岐したドデシル基、分岐したトリデシル基、分岐したテトラデシル基、シクロプロピル基、シクロプロピルメチル基、シクロブチル基、シクロブチルメチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロヘキシルプロピル基、シクロドデシル基、ノルボルニル基、ボルニル基、シス-ミルタニル基、イソピノカンフェニル基、ノルアダマンチル基、アダマンチル基、アダマンチルメチル基、1-(1-アダマンチル)エチル基、3, 5-ジメチルアダマンチル基、キヌクリジニル基、シクロペンチルエチル基、ビスクロオクチル基がより好ましく、

【0018】

更には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-アミル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、*i*-プロピル基、*sec*-ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、1-メチルブチル基、1-エチルプロピル基、2-メチルブチル基、*i*-アミル基、ネオペンチル基、1, 2-ジメチルプロピル基、1, 1-ジメチルプロピル基、*t*-アミル基、1, 3-ジメチルブチル基、3, 3-ジメチルブチル基、2-エチルブチル基、2-エチル-2-メチルプロピル基、直鎖又は分岐のヘプチル基、1-メチルヘプチル基、2-エチルヘキシル基、1, 5-ジ

ニル基、1-エチル-1-ペンテニル基、1-ヘキセニル基、1-ヘプテニル基、1-シクロペンテニル基、2-シクロペンテニルメチル基、シクロヘキセニル基、1-メチル-2-シクロヘキセニル基、1, 4-ジヒドロ-2-メチルフェニル基がより好ましく、更にはビニル基、イソプロペニル基、2-プロペニル基、2-メチル-プロペニル基、1-メチル-1-プロペニル基、1-ブテニル基、3-ブテニル基、1-メチル-1-ブテニル基、1, 1-ジメチル-3-ブテニル基、1-ペンテニル基、2-ペンテニル基、1-エチル-1-ペンテニル基、1-ヘキセニル基、1-シクロペンテニル基、2-シクロペンテニルメチル基、シクロヘキセニル基、1-メチル-2-シクロヘキセニル基、1, 4-ジヒドロ-2-メチルフェニル基が特に好ましい。

【0023】

前記 R^1 又は R^2 で表される炭素数6~21のアリール基は、無置換でもよいし置換基を有していてもよく、炭素数6~15のアリール基が好ましく、炭素数6~10のアリール基がより好ましい。

前記 R^1 又は R^2 で表される炭素数6~21のアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、ビフェニレニル基、アセナフテニル基、フルオレニル基、アントラセニル基、アンスラキノニル基、ピレニル基、等が好適に挙げられ、この中でも、フェニル基、ナフチル基、ビフェニレニル基、アセナフテニル基、フルオレニル基、アントラセニル基がより好ましく、更にはフェニル基、ナフチル基、ビフェニレニル基、フルオレニル基が特に好ましい。

【0024】

前記 R^1 又は R^2 で表される炭素数7~21のアラルキル基は、無置換でもよいし置換基を有していてもよく、炭素数7~15のアラルキル基が好ましく、炭素数7~10のアラルキル基がより好ましい。

前記 R^1 又は R^2 で表される炭素数7~21のアラルキル基としては、例えば、ベンジル基、ジフェニルメチル基、1, 2-ジフェニルエチル基、フェニル-シクロペンチルメチル基、 α -メチルベンジル基、フェニルエチル基、 α -メチル-フェニルエチル基、 β -メチル-フェニルエチル基、3-フェニルプロピル基、3, 3-ジフェニルプロピル基、4-フェニルブチル基、ナフチルメチル基、スチリル基、シンナミル基、フルオレニル基、1-ベンゾシクロブテニル基、1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフチル基、インダニル基、ピペロニル基、ピレンメチル基、等が好適に挙げられる。

【0025】

上記の中でも、ベンジル基、フェニル-シクロペンチルメチル基、 α -メチルベンジル基、フェニルエチル基、 α -メチル-フェニルエチル基、 β -メチル-フェニルエチル基、3-フェニルプロピル基、4-フェニルブチル基、スチリル基、シンナミル基、フルオレニル基、1-ベンゾシクロブテニル基、1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフチル基がより好ましく、更にはベンジル基、 α -メチルベンジル基、フェニルエチル基、 α -メチル-フェニルエチル基、 β -メチル-フェニルエチル基、3-フェニルプロピル基、スチリル基、シンナミル基、フルオレニル基、1-ベンゾシクロブテニル基、1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフチル基が特に好ましい。

【0026】

R^1 、 R^2 で表される基は、エーテル基を含んでいてもよく、テトラヒドロフルフリル基、2, 5-ジヒドロ-2, 5-ジメトキシフルフリル基なども好ましい。

【0027】

前記 R^1 及び R^2 は、これらと結合している窒素原子と共に複素環を形成していてもよく、かかる場合の複素環の例としては、2-メチルアジリジン環、アゼチジン環、ピロリジン環、3-ピロリン環、ピペリジン環、1, 2, 3, 6-テトラヒドロピリジン環、ヘキサメチレンイミン環、ピペラジン環、1, 3, 3-トリメチル-6-アザビシクロ[3.2.1]オクタン環、デカヒドロキノリン環、オキサゾリジン環、モルホリン環、チアゾリジン環、チオモルホリン環、インドリン環、イソインドリン環、1, 2, 3, 4-テトラヒドロカルバゾール環、1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン環、1, 2, 3, 4-

テトラヒドロイソキノリン環、イミノジベンジル環、フェノキサジン環、フェノチアジン環、フェナジン環、等が好ましい。

【0028】

上記の中でも、ピロリジン環、3-ピロリン環、ピペリジン環、1, 2, 3, 6-テトラヒドロピリジン環、ヘキサメチレンイミン環、ピペラジン環、デカヒドロキノリン環、オキサゾリジン環、モルホリン環、チアゾリジン環、チオモルホリン環がより好ましく、更にピロリジン環、3-ピロリン環、ピペリジン環、1, 2, 3, 6-テトラヒドロピリジン環、ピペラジン環、デカヒドロキノリン環、オキサゾリジン環、モルホリン環、チアゾリジン環、チオモルホリン環が特に好ましい。

【0029】

R^1 、 R^2 で表される基、並びに R^1 及び R^2 と窒素原子とで形成される複素環が置換基を有する場合の該置換基としては、アシル基、アシルアミノ基、アシルアミノカルボニルアミノ基、アラルキルアミノカルボニルアミノ基、アリールアミノカルボニルアミノ基、メタクリロイルアミノカルボニルアミノ基、トリフルオロメチル基、フルオロ基、クロロ基、プロモ基、ヨード基、ヒドロキシ基、ニトロ基、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、 i -ブチル基、 sec -ブチル基、 t -ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ビニル基、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、イソプロポキシ基、 t -ブトキシ基、シクロヘキシルオキシ基、ビニルオキシ基、メチルチオ基、エチルチオ基、ピロリジニル基、ピペリジニル基、アミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、フェニル基が好ましい。

【0030】

上記の中でも、アシル基（特にアセチル基）、アシルアミノ基、トリフルオロメチル基、フルオロ基、クロロ基、プロモ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、 i -ブチル基、 sec -ブチル基、 t -ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ビニル基、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、イソプロポキシ基、 t -ブトキシ基、シクロヘキシルオキシ基、ビニルオキシ基、メチルチオ基、エチルチオ基、ピロリジニル基、ピペリジニル基、アミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、フェニル基がより好ましく、更にはアシル基（特にアセチル基）、アシルアミノ基、トリフルオロメチル基、フルオロ基、クロロ基、プロモ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、 i -ブチル基、 sec -ブチル基、 t -ブチル基、ヘキシル基、ビニル基、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、シクロヘキシルオキシ基、ビニルオキシ基、メチルチオ基、エチルチオ基、ピロリジニル基、ピペリジニル基、アミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、フェニル基が特に好ましい。

また、これらの置換基は上記同様の置換基でさらに置換されていてもよい。

【0031】

また特に、置換基がヒドロキシ基、アミノ基等の活性水素を有する基である場合は、各種酸クロライド、酸無水物、ハロゲン化物又は各種イソシアネートと反応させて、アセチル基、アシル基、（メタ）アクリロイル基、アルキルアミノカルボニル基、アリールアミノカルボニル基（例えば、ブチルアミノカルボニル基、フェニルアミノカルボニル基等）、アルキル基、アラルキル基等の基で置換されていてもよい。

【0032】

前記 R^1 、 R^2 で表されるアルキル基、アルケニル基、アリール基及びアラルキル基、並びに R^1 及び R^2 と窒素原子とで形成される複素環は、さらに前記 R^1 又は R^2 で表される各基で置換されていてもよい。

【0033】

色価の観点では、 R^1 、 R^2 で表される基の式量は、 R^1 及び R^2 の合計で500以下が好ましく、400以下がより好ましく、300以下が特に好ましい。

【0034】

前記置換基の数としては、0～4が好ましく、0～3がより好ましく、0～2が特に好

ましい。

【0035】

前記 R^3 は、ハロゲン原子、トリハロメチル基、炭素数1～21のアルコキシ基、ニトロ基、無置換でも置換基を有していてもよいアミノ基を表す。 R^3 の中でも、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、トリフルオロメチル基、炭素数1～15のアルコキシ基、ニトロ基、無置換でも置換基を有していてもよいアミノ基が好ましく、フッ素原子、塩素原子、トリフルオロメチル基、炭素数1～10のアルコキシ基、ニトロ基、無置換でも置換基を有していてもよいアミノ基がより好ましく、塩素原子、トリフルオロメチル基、炭素数1～7のアルコキシ基、ニトロ基、無置換でも置換基を有していてもよいアミノ基が特に好ましい。

【0036】

R^3 で表されるアルコキシ基の好ましい例としては、既述の R^1 又は R^2 で表されるアルキル基の好ましい例として挙げたアルキル基をアルキル部位とするアルキルオキシ基が挙げられる。

R^3 で表されるアミノ基が置換基を有する場合の置換基の例としては、既述の R^1 又は R^2 で表される基の置換基として列挙した基が挙げられる。

【0037】

前記 n は、0～4の整数を表し、 $n=0$ のときは $-SO_2NR^1R^2$ 基以外に置換基は有しない。 n としては0～3の整数が好ましく、0～2の整数がより好ましく、0～1の整数が特に好ましい。

【0038】

前記 R^4 は、ハロゲン原子、 $-SO_3M$ 基を表す。 R^4 の中でも、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、 $-SO_3M$ 基が好ましく、フッ素原子、塩素原子、 $-SO_3M$ 基がより好ましく、塩素原子、 $-SO_3M$ 基が特に好ましい。

【0039】

前記 M は、金属原子のカチオン、含窒素化合物からなるカチオンを表す。 M の中でも、Li、Na、K、Rb、Cs、Ag、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Al、Ni、Cu、Co、もしくはFeのカチオン、又は含窒素化合物からなるカチオンが好ましく、Na、K、Rb、Cs、Ag、Mg、Ca、Ba、Zn、Al、Cu、もしくはFeのカチオン、又は含窒素化合物からなるカチオンがより好ましく、Na、K、Mg、Ca、Ba、Zn、Al、Cu、もしくはFeのカチオン、又は含窒素化合物からなるカチオンが特に好ましい。

【0040】

前記 m は、0～5の整数を表し、 $n=0$ のときはフェニル基は無置換である。 m としては0～4の整数が好ましく、0～3の整数が特に好ましい。

【0041】

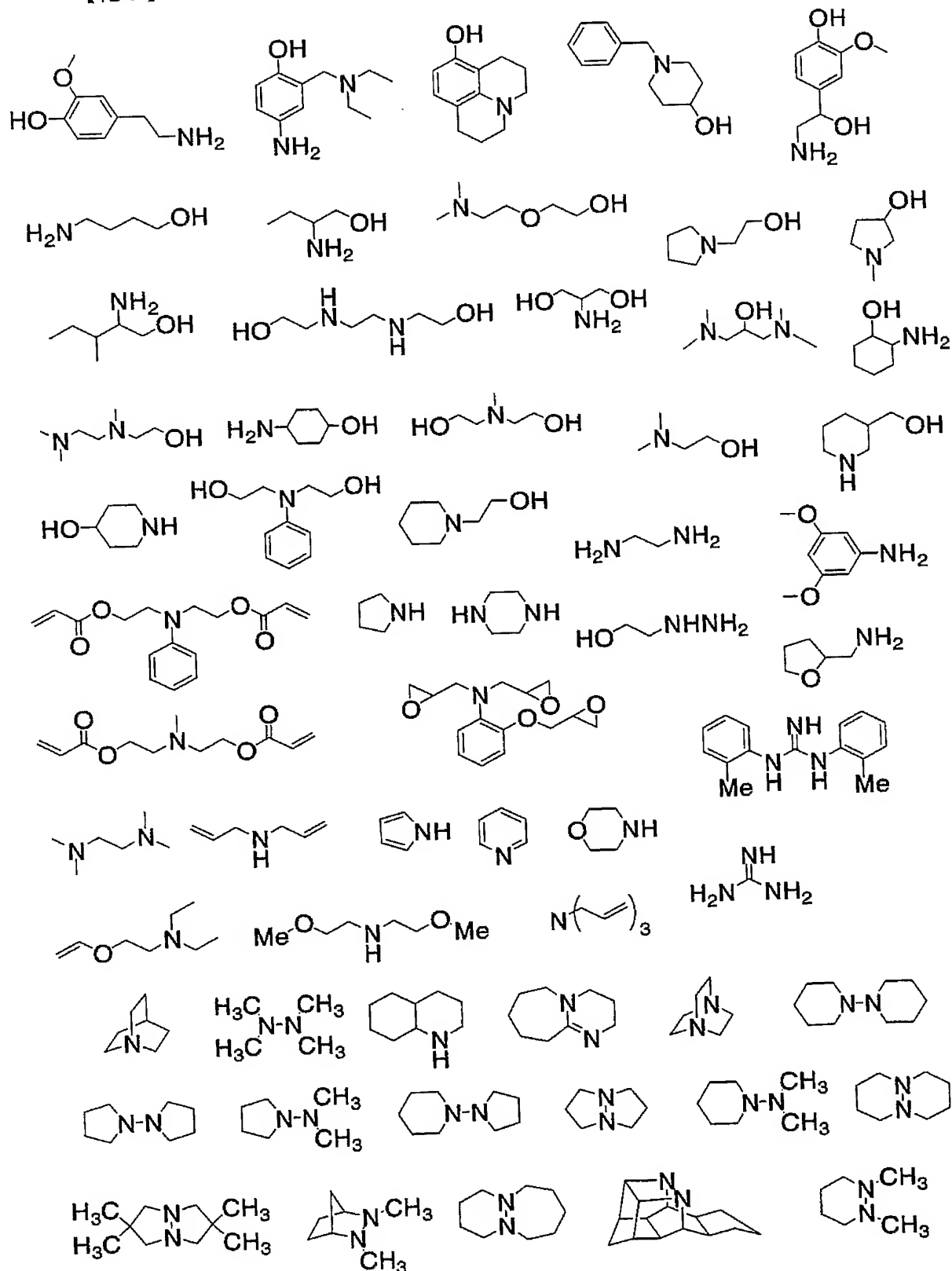
前記 M で表される含窒素化合物からなるカチオンは、有機溶剤や水に対する溶解性、塩形成性、染料の吸光度・色価、着色剤としての耐熱性及び耐光性等の全てを考慮して選択される。吸光度・色価の観点のみで選択する場合には、前記含窒素化合物はできるだけ分子量の低いものが好ましく、中でも分子量300以下のものが好ましく、分子量280以下のものがより好ましく、分子量250以下のものが特に好ましい。

【0042】

以下、「含窒素化合物からなるカチオン」をなす含窒素化合物の具体例を挙げる。但し、本発明においてはこれらに限定されるものではない。ここでのカチオンは、下記含窒素化合物がプロトンーションされ、カチオンの状態となったものをさす。

【0043】

【化 3】

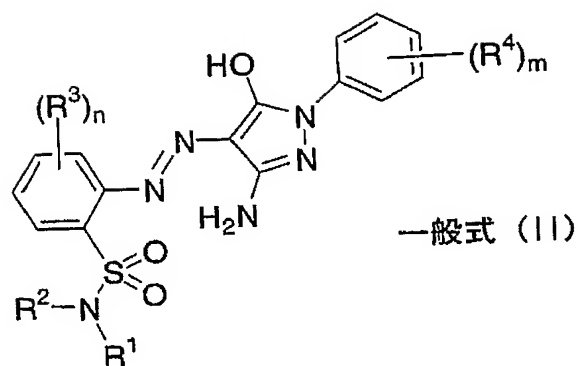


【 0 0 4 4 】

【0044】
前記一般式（I）で表されるアゾ化合物のうち、耐光性、耐熱性、水又は有機溶剤に対する溶解性、モル吸光係数、合成の容易さ等の観点から、下記一般式（II）、（III）、又は（IV）で表される構造のアゾ化合物が好ましい。

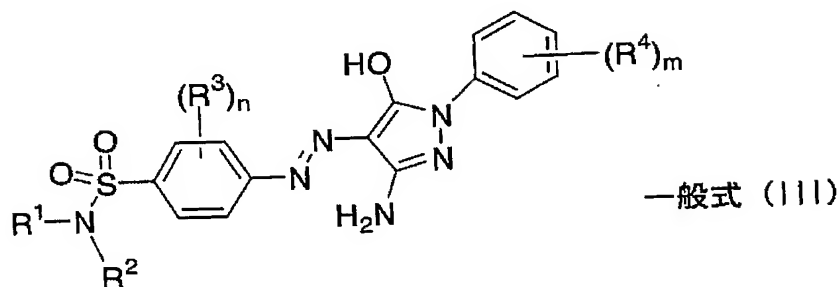
【0045】

【化4】



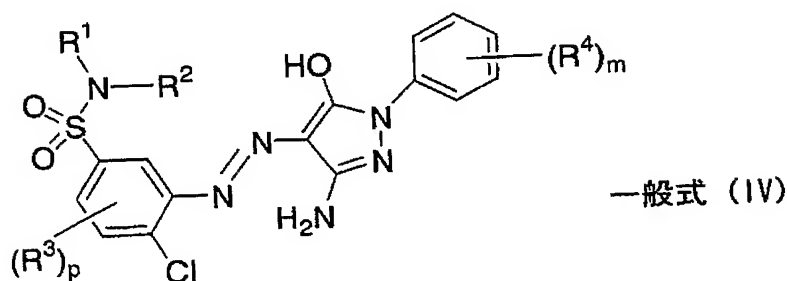
【0046】

【化5】



【0047】

【化6】



【0048】

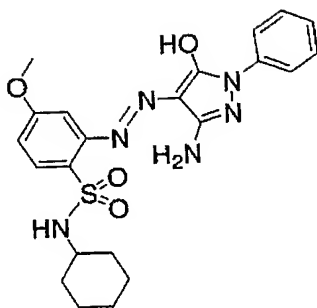
前記一般式 (II)、(III)、及び (IV) 中の R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、及び m は、既述の一般式 (I) における R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、及び m と各々同義であり、それらの好ましい態様も同様である。また、一般式 (II) 及び (III) 中の n は、既述の一般式 (I) における n と同義であり、その好ましい範囲も同様である。前記一般式 (IV) 中の p は、0～3の整数を表し、中でも0～2の整数がより好ましく、0～1の整数が特に好ましい。

【0049】

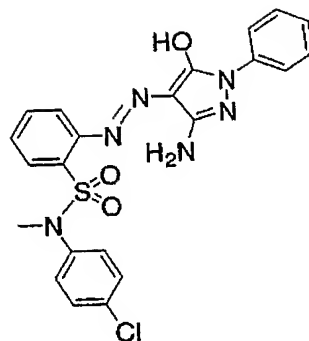
以下、前記一般式 (I) で表されるアゾ化合物の具体例 (例示化合物 (1)～(20)) を挙げる。ただし、本発明においてはこれらに限定されるものではない。

【0050】

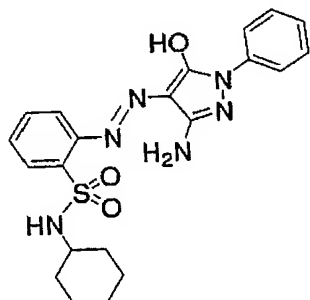
【化 7】



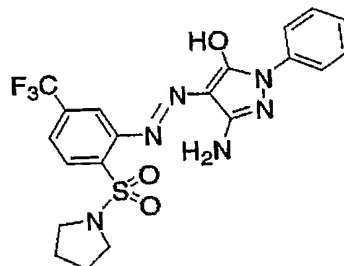
(1)



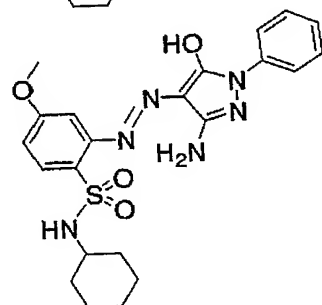
(6)



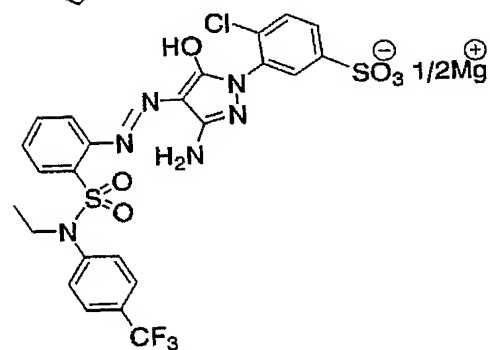
(2)



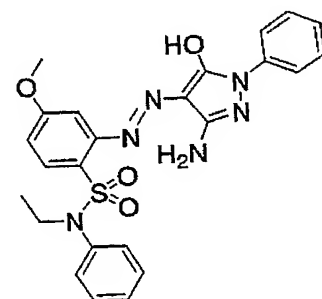
(7)



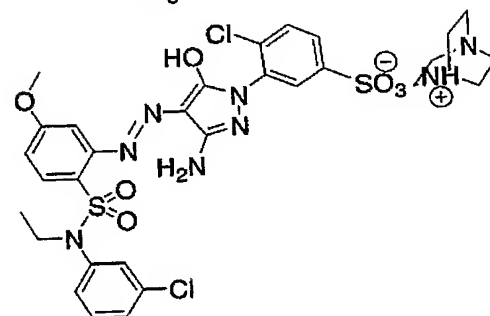
(3)



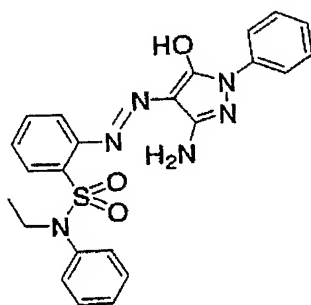
(8)



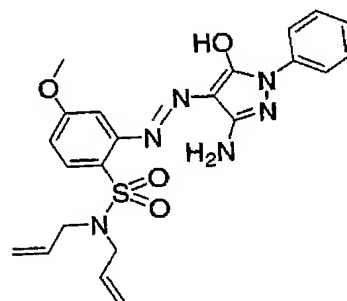
(4)



(9)



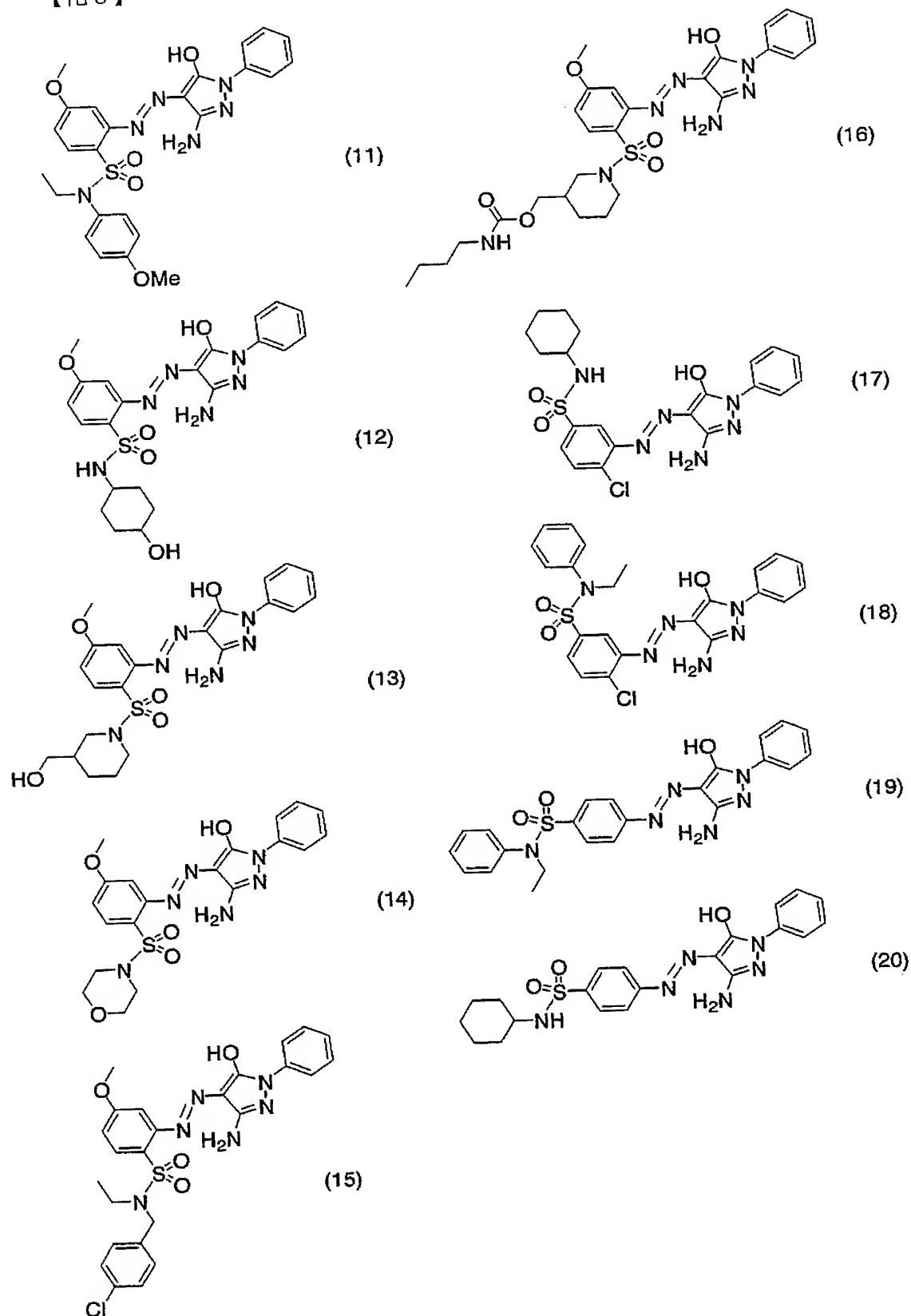
(5)



(10)

【0051】

【化 8】



【0052】

前記一般式 (I) で表されるアゾ化合物は、一般には例えば、所望の化合物で置換されたニトロベンゼン誘導体を還元した後にジアゾ化し、これに 3-アミノ-1-フェニル-2-ピラズリン-5-オンを加える等の方法により合成することができ、上記の所望の化

合物や 3-アミノ-1-フェニル-2-ピラゾリン-5-オンの置換基などを適宜変えることで一般式 (I) に含まれる種々の化合物を同様に合成することが可能である。

【実施例】

【0053】

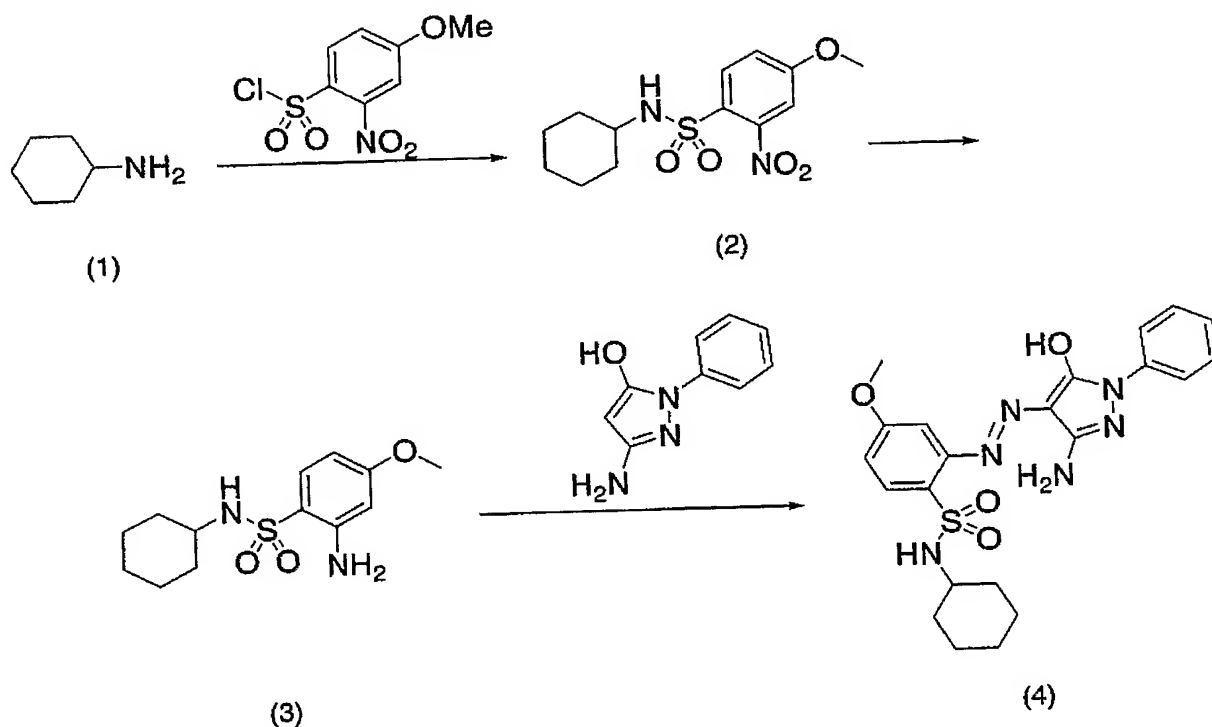
以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はその主旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

【0054】

(実施例 1) : 例示化合物 (1) の合成

下記スキームにしたがって本発明のアゾ化合物の合成を行なった。なお、下記の各反応段階に示す (1) ~ (4) の数字は化合物 (1) ~ (4) を示す。

【化 9】



【0055】

シクロヘキシルアミン [上記の化合物 (1)] 11.28 g、4-メトキシ-2-ニトロベンゼンスルホニルクロライド 27 g、オルトジクロロベンゼン 54 ml、及び蒸留水 4.3 ml を混合し、室温で 1 時間攪拌した。攪拌終了後 50℃ に加温した後、炭酸ナトリウム 5.69 g の水溶液を加え、更に 70℃ で 1 時間攪拌した。そして、反応混合物を水にあげ、酢酸エチルで抽出し、酢酸エチル相を 4% 硫酸水溶液で洗浄した。その後、酢酸エチル相に硫酸マグネシウム及び活性炭を加えて乾燥及び脱色を行ない、セライト濾過した。酢酸エチル相を濃縮し、上記の化合物 (2) を得た (化合物 (2) はそのまま次の反応に使用した。)。

【0056】

次に、還元鉄 35 g、酢酸 25 g、及び水 75 g を混合して 80℃ で攪拌し、これに上記より得た化合物 (2) を徐々に添加し、80℃ で 2 時間攪拌した。次いで、エタノール 26 ml を追加して 2.5 時間還流して攪拌した。反応混合物を室温まで冷却し、これに更に炭酸ナトリウム 32.5 g を加えた後、酢酸エチル 200 ml とセライトと活性炭を加え、セライト濾過した。そして、有機相を水蒸気蒸留して上記の化合物 (3) 24.78 g を得た (オーバーオール収率 80%)。

【0057】

次に、化合物 (3) 5.69 g、テトラエチルアンモニウムクロライド 0.09 g、酢

酸 100 ml、36%塩酸 7.3 ml、及び蒸留水 11 ml を混合し、0℃に冷却した。これに亜硝酸ナトリウム水溶液 (NaNO₂: 1.4 g、水: 10 g) を内温 5℃以下を維持して滴下し、滴下後 5~10℃を維持して 3 時間攪拌した (ジアゾ溶液)。

【0058】

このジアゾ溶液を、別途調製した 3-アミノ-1-フェニル-2-ピラゾリン-5-オンのスラリー液 (3-アミノ-1-フェニル-2-ピラゾリン-5-オン 3.71 g、水 40 g、及び 36%塩酸 2.14 g) に 0℃下で 30 分かけて滴下した。次いで、40%酢酸ナトリウム水溶液 38 ml を 1 時間かけて滴下した後、10%炭酸ナトリウム水溶液 50 ml を滴下し、一夜攪拌した。続いて、50% NaOH 水溶液 100 ml を滴下し、65℃に加温して 1 時間攪拌した後、室温まで冷却した。得られた混合物を濾過し、アルカリ性の食塩水で洗浄して、目的とする本発明のアゾ化合物である上記の化合物 (4) [既述の例示化合物 (1)] 6.80 g を得た (収率 75%)。

【0059】

上記より得られたアゾ化合物について、NMR による構造確認を行なったところ、¹H-NMR (300 MHz、溶媒: ジメチル-d₆スルホキシド、標準物質: テトラメチルシラン) δ 7.95 ppm (2H, d)、7.80 (2H, m)、7.62 (1H, s)、7.43 (2H, t)、7.15 (1H, t)、6.85 (1H, d)、6.65 (2H, s)、3.95 (3H, s)、3.10 (1H, m)、1.60 (4H, m)、1.43 (1H, m)、1.25~0.85 (6H, m)、であった。

【0060】

また、アゾ化合物をメタノールに溶解して濃度約 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ の溶液を調製し、分光光度計 UV-2500PC (島津製作所社製) を用いて極大吸収波長 (λ_{max}) 及びモル吸光係数 (ϵ) の測定、並びに波形から半値幅の測定を行なった結果、メタノール中での $\lambda_{\text{max}} = 384 \text{ nm}$ であり、 $\epsilon = 25800 [l \cdot \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}]$ 、半値幅 70.5 nm であった。

【0061】

(実施例 2)

実施例 1 において、4-メトキシ-2-ニトロベンゼンスルホニルクロライドを 2-ニトロベンゼンスルホニルクロライドに代えたこと以外、実施例 1 と同様に合成を行なって本発明のアゾ化合物 [既述の例示化合物 (2)] を得ると共に、同様に NMR による構造確認、 λ_{max} 、 ϵ 、半値幅の測定を行なった。

¹H-NMR (300 MHz、溶媒: ジメチル-d₆スルホキシド、標準物質: テトラメチルシラン) δ 8.20 ppm (1H, d)、7.95 (3H, m)、7.82 (1H, d)、7.67 (1H, t)、7.41 (2H, t)、7.30 (1H, t)、7.15 (1H, t)、6.60 (2H, br. s)、3.15 (1H, m)、1.70~0.90 (10H, m)。メタノール中での $\lambda_{\text{max}} = 382.5 \text{ nm}$ 、 $\epsilon = 24200 [l \cdot \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}]$ 、半値幅 = 70 nm。

【0062】

(実施例 3)

実施例 1 において、化合物 (1) であるシクロヘキシルアミンを N-エチルアニリンに代え、4-メトキシ-2-ニトロベンゼンスルホニルクロライドを 2-ニトロベンゼンスルホニルクロライドに代えたこと以外、実施例 1 と同様に合成を行なって本発明のアゾ化合物 [既述の例示化合物 (5)] を得ると共に、同様に NMR による構造確認、 λ_{max} 、 ϵ 、半値幅の測定を行なった。

¹H-NMR (300 MHz、溶媒: ジメチル-d₆スルホキシド、標準物質: テトラメチルシラン) δ 8.19 ppm (1H, d)、7.88 (2H, d)、7.75 (1H, t)、7.60 (1H, d)、7.43 (2H, t)、7.35~7.00 (7H, m)、6.48 (2H, br. s)、3.70 (2H, q)、0.95 (3H, t)。メタノール中での $\lambda_{\text{max}} = 385 \text{ nm}$ 。

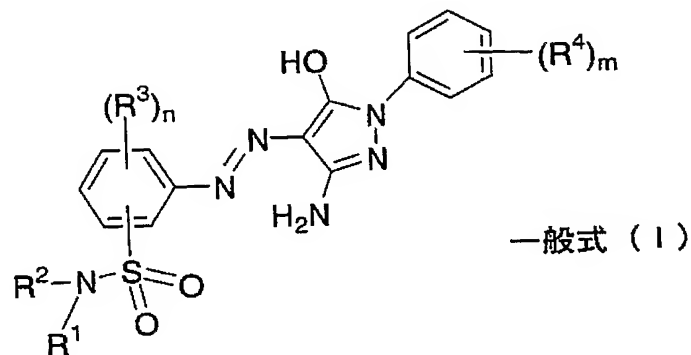
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐熱性及び耐光性に優れ、かつ水や有機溶剤への溶解性に優れたアゾ化合物を提供する。

【解決手段】 下記一般式 (I) で表されるアゾ化合物〔 $R^1 \sim R^2$: 水素、炭素数 1 ~ 21 のアルキル基、炭素数 2 ~ 21 のアルケニル基、炭素数 6 ~ 21 のアリール基、炭素数 7 ~ 21 のアラルキル基 (R^1 及び R^2 はこれらと結合している窒素原子と共に複素環を形成していてもよい) ; R^3 : ハロゲン、トリハロメチル基、炭素数 1 ~ 21 のアルコキシ基、ニトロ基、アミノ基; R^4 : ハロゲン、 $-SO_3M$ 基 (M : 金属原子又は含窒素化合物のカチオン) ; $m = 0 \sim 5$ 、 $n = 0 \sim 4$ 〕である。

【化 1】



【選択図】 なし

特願 2 0 0 4 - 0 7 6 9 2 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 2 0 1]

1. 変更年月日

[変更理由]

住 所

氏 名

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

新規登録

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

富士写真フイルム株式会社